

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-198065

(43)Date of publication of application : 12.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2000-391421

(71)Applicant : NIPPON PILLAR PACKING CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.2000

(72)Inventor : OTAWA KAZUHIKO

KATO SEIJI

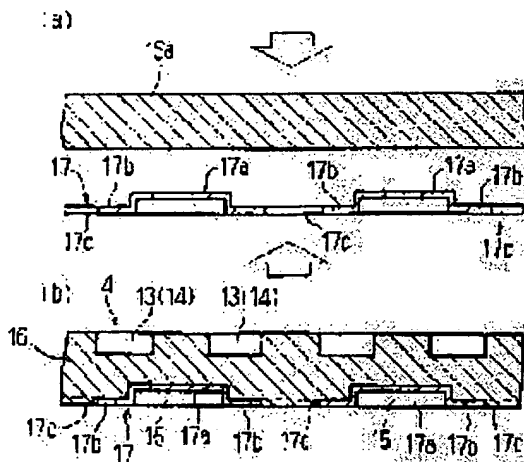
SUGITA KATSUNORI

(54) SEPARATOR FOR FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator excellent in mechanical strength and long-term stability for one consisting of graphite powder molded body obtained through pressure molding of graphite powder blended with resin.

SOLUTION: A reinforcing plate 17 of a metal thin plate shape with coolant flow path grooves 15 for the coolant to flow in is structured by being laminated on one face of a graphite powder molded body 16 formed through pressure molding of graphite powder blended with resin in a given separator shape. In a separator 4 of such a structure, mechanical strength is improved by the reinforcing plate 17, and, since coolant flowing through the coolant flow path grooves 15 will not come in touch with the graphite powder molded body 16, there is no fear of resin being degraded caused by exposure of the graphite powder molded body to an alkali coolant, whereby, overall superb anti-corrosion properties are stably maintained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3448771

[Date of registration]

11.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-198065

(P2002-198065A)

(43)公開日 平成14年7月12日(2002.7.12)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

B 5 H 0 2 6

8/10

8/10

C

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-391421(P2000-391421)

(22)出願日 平成12年12月22日(2000.12.22)

(71)出願人 000229737

日本ビラー工業株式会社

大阪府大阪市淀川区野中南2丁目11番48号

(72)発明者 大多和 一彦

大阪市淀川区野中南2丁目11番48号 日本

ビラー工業株式会社内

(72)発明者 加藤 省二

兵庫県三田市下内神字打場541番地の1

日本ビラー工業株式会社三田工場内

(74)代理人 100091683

弁理士 ▲吉▼川 俊雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池用セパレータ及びその製造方法

(57)【要約】

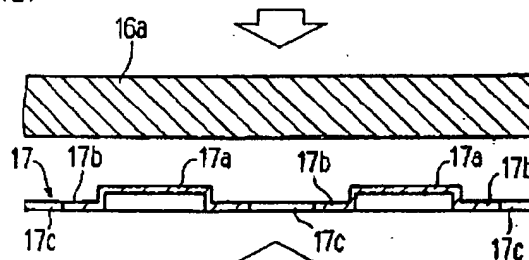
【課題】

樹脂を配合した黒鉛粉を加圧成形して得られる黒鉛粉成形体から成る燃料電池用セパレータにおいて、機械的強度および長期安定性に優れたセパレータを提供する。

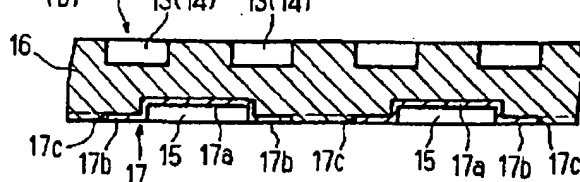
【解決手段】

樹脂を配合した黒鉛粉を所定のセパレータ形状に加圧成形して形成された黒鉛粉成形体16の一方の面に、冷却液が流れる冷却液流路溝15が形成された金属製薄板状の補強板17を積層させて構成する。このような構成のセパレータ4においては、補強板17によって機械的強度が向上し、かつ、冷却液流路溝15を流れる冷却液が黒鉛粉成形体16に触れることがないので、黒鉛粉成形体16がアルカリ性の冷却液に曝されることに起因する樹脂の劣化が生じず、これにより、全体にわたって良好な耐食性が安定して維持される。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール樹脂を配合した黒鉛粉を所定のセパレータ形状に加圧成形して形成された黒鉛粉成形体の一方の面に、冷却液が流れる冷却液流路溝が形成された補強板が積層されていることを特徴とする燃料電池用セパレータ。

【請求項2】 上記補強板には、冷却液流路溝以外の領域に厚さ方向に貫通する貫通穴が設けられ、黒鉛粉成形体が上記貫通穴を埋めて露出する形状に形成されていることを特徴とする請求項1の燃料電池用セパレータ。

【請求項3】 上記黒鉛粉成形体が、樹脂量5～24wt%で、ガス透過率 $10 \times 10^{-8} \text{ cc} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 以下、体積抵抗 $10 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の材質特性を有することを特徴とする請求項1又は2の燃料電池用セパレータ。

【請求項4】 表面が樹脂で被覆された黒鉛粉末を用いて、冷却液が流れる冷却液流路溝が形成された補強板に熱圧着されると共に所定のセパレータ形状を有する黒鉛粉成形体を成形することを特徴とする燃料電池用セパレータの製造方法。

【請求項5】 上記黒鉛粉の粒子径が $15 \sim 135 \mu\text{m}$ であり、上記成形を成形圧 $100 \sim 1000 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、成形温度 $120 \sim 240^\circ\text{C}$ で行うことを特徴とする請求項4の燃料電池用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用セパレータ及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】例えば固体高分子型の燃料電池は、図6に示すように、固体高分子膜31を挟んでアノード電極32とカソード電極33とを配置し、さらにその両側にセパレータ34・34を設けて単セル35を形成し、この単セル35を数百個のオーダーで積み重ねて構成されている。アノード電極32側のセパレータ34に形成された燃料ガス供給溝35を通して水素等の燃料ガスを供給し、カソード電極33側のセパレータ34に形成された酸化ガス供給溝36を通して酸素等の酸化ガスを供給して電気化学反応を生じさせ、燃料が有する化学エネルギーを電気エネルギーに変換し出力するようになっている。なお、隣接する単セル35・35において相互に接するセパレータ34・34の接触面には、運転中の温度を $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度に保持するために冷却液が循環される冷却液流路溝37が形成されている。

【0003】このような燃料電池に用いられるセパレータ34の材質特性としては、各単セル35で発生した電流がこれらセパレータ34を通して流れることから、セパレータ34自身の固有抵抗（体積抵抗）が極力小さいことが要求される。また、燃料ガスと酸化ガスとを完全に分離した状態で各々の電極に供給するために、高度の

ガス不透過性が必要とされる。さらに、前記したように、多数の単セル35を積層して組立てることから、セパレータ34の肉厚をできるだけ薄くし、かつ、このように薄肉化した場合でも十分な機械的強度を備えていることが要求される。

【0004】このような特性が要求されるセパレータとして、例えば純銅やステンレスなどの金属板を用いたものが知られているが、これら金属系の材料では、燃料ガスとしての水素ガスが接触するために水素脆性による材質劣化等が生じ易く、長期安定性に欠けるという問題がある。

【0005】そこで近年、黒鉛粉末に、結合剤（バインダー）としてフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂を配合し、加圧成形した黒鉛粉成形体をセパレータ34として採用した燃料電池の開発が進められている。黒鉛材は電気抵抗が小さく、しかも耐食性に優れることから、上記した金属板を用いた場合の不具合が改善される。また、圧粉成形体内部に生じる気孔空隙が上記のようなバインダーで埋められることで、燃料電池の構成部品として必要とされるガス不透過性も具備させることが可能である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のような黒鉛粉成形体は、樹脂の硬化温度に加熱しながら加圧成形することによって製造される。このとき、黒鉛粉成形体は脆弱であるために、成形体の厚さが薄いものを成形圧を大きくして製造しようすると、成形体にクラック等が生じ易い。この結果、従来の黒鉛粉成形体から成るセパレータ34はその厚さをそれ程薄くすることができず、このため、燃料電池の小型化を充分には図れないという問題を生じている。

【0007】さらに、前記した運転温度に維持するための冷却液が循環することに起因して、長期安定性に欠けるという問題も生じている。つまり、このような冷却液は、図示しない冷却液供給装置や、これに接続される配管部品等における金属製部品の腐食を防止するために、通常、弱アルカリ性を呈するように調質剤が添加されている。このような冷却液が前記した冷却液流路溝37を通して各セパレータ34に循環すると、黒鉛粉自体は十分な耐食性を備えているものの、黒鉛粉を結合する樹脂が、アルカリ性を呈する冷却液に曝されることによって次第に劣化し、このために表面からの黒鉛粉の脱落等が生じて、長期にわたる安定性が損なわれ易い。

【0008】本発明は、上記した従来の問題点を鑑み込まれたものであって、その目的は、燃料電池を小型化することが可能であると共に長期安定性に優れ、さらに電気的特性にも優れた燃料電池用セパレータおよびその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に係る

燃料電池用セバレータは、樹脂を配合した黒鉛粉を所定のセバレータ形状に加圧成形して形成された黒鉛粉成形体の一方の面に、冷却液が流れる冷却液流路溝が形成された補強板が積層されていることを特徴としている。

【0010】このように構成されたセバレータにおいては、補強板が積層されていることによって機械的強度が向上し、したがって、全体的な厚さをより薄くすることが可能となって燃料電池をより小型化することができる。しかも、冷却液は補強板に形成された冷却液流路溝を通して循環し、黒鉛粉成形体に触れることはない。この結果、黒鉛粉成形体がアルカリ性の冷却液に曝されることに起因する樹脂の劣化が生じることはなく、全体にわたって良好な耐食性が安定して維持される。

【0011】請求項2の燃料電池用セバレータは、請求項1のセバレータにおいて、上記補強板には、冷却液流路溝以外の領域に厚さ方向に貫通する貫通穴が設けられ、黒鉛粉成形体は上記貫通穴を埋めて露出する形状に形成されていることを特徴としている。

【0012】このような構成によれば、両端面間の導通抵抗が小さなセバレータとすることができ、これによって、内部抵抗が小さく、したがって発電効率に優れた燃料電池を形成することができる。つまり、相互に積層された単セル間では、隣接するセバレータを通して電流が流れる。このときの電流経路の全体にわたって各セバレータの一方の面に積層された補強板が介在した構成であると、黒鉛粉成形体と補強板との相互に異質な材料が接する境界面に生じる接触抵抗によって、両端面間の導電性が損なわれ易い。

【0013】そこで上記のように、補強板における冷却液流路溝以外の領域に貫通穴を設け、黒鉛粉成形体はこの貫通穴を埋めて露出した構造とすることによって、この領域を通して、異種材の境界面に付随する接触抵抗が介在しない電流経路が確保される。この結果、セバレータの表裏両面間にわたる導電性を向上させて、全体的な電気特性がより良好なセバレータとすることができる。

【0014】請求項3の燃料電池用セバレータは、請求項1又は2のセバレータにおいて、上記黒鉛粉成形体が、樹脂量5～24wt%で、ガス透過率 $10 \times 10^{-3} \text{ cc} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 以下、体積抵抗 $10 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の材質特性を有することを特徴としている。

【0015】すなわち、黒鉛粉成形体が上記のような材質特性、特にガス不透過性を有するものであれば、この黒鉛粉成形体に積層された補強板からの例えば金属イオンの溶出も抑えられ、これによって安定した電池特性が維持される。また、上記のような体積抵抗を備えることで、全体的な電気特性もさらに良好となる。

【0016】このような材質特性を有する黒鉛粉成形体を備える燃料電池用セバレータは、請求項4のように、表面が樹脂で被覆された黒鉛粉末を用いて、冷却液が流れる冷却液流路溝が形成された補強板に熱圧着されると

共に所定のセバレータ形状を有する黒鉛粉成形体を成形することによって製造することが可能である。

【0017】このように、表面が樹脂であらかじめ十分に被覆された黒鉛粉末を用い、これを加圧成形する場合、成形型内での個々の黒鉛粉の流動性が向上して空隙率の小さな成形体となる。したがって、樹脂量をより少なくしても粒子相互間の接合強度が向上する。さらにこれに伴い、隣接する黒鉛粉間の樹脂が加圧成形時に黒鉛粉間の空隙に向けて排除されて相互に密着し、これによって、黒鉛粉間の導電性も良好なものとなり、前記請求項3に記載のような材質特性を有する黒鉛粉成形体を得ることができる。このような黒鉛粉成形体に前記のような補強板が熱圧着されて積層されていることで、機械的強度やガス不透過性、電気的特性に優れたセバレータを形成することが可能となる。

【0018】この場合、請求項5のように、黒鉛粉の粒子径が $15 \sim 135 \mu\text{m}$ であり、上記成形を成形圧 $100 \sim 1000 \text{ kg/cm}^2$ 、成形温度 $120 \sim 240^\circ\text{C}$ で行うことが望ましい。このような条件を満たすことで、上記した優れた特性を有するセバレータをより確実に製造することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】初めに、本発明に係るセバレータを用いて形成される固体高分子型燃料電池の構成および動作について説明する。この燃料電池は、図3に示すように、例えばフッ素系樹脂により形成されたイオン交換膜である固体高分子膜1と、この固体高分子膜1を両側から挟むアノード電極2およびカソード電極3と、これらをさらに両側から挟むセバレータ4・4とから成る単セル5を数百個のオーダで積層し、その両端に図示省略した集電板を配置したスタック構造に形成されている。アノード電極2およびカソード電極3は、炭素繊維糸で織成したカーボクロスやカーボンペーパー或いはカーボンフェルトにより作製されている。

【0020】各セバレータ4には、図4に示すように、その周辺部に、水素を含有する燃料ガスが流通する燃料ガス孔6・7と、酸素を含有する酸化ガスが流通する酸化ガス孔8・9とが形成されている。単セル5を積層したとき、これら各孔6～9が燃料電池の内部をそれぞれ積層方向に貫通して、燃料ガス供給マニホールド、燃料ガス排出マニホールド、酸化ガス供給マニホールド、酸化ガス排出マニホールドが構成される。

【0021】上記各孔6～9の内側表面には任意パターンの溝部12からなる流路が形成されている。この溝部12のパターンは、図示した形状の他、例えば多数の突起間に格子状に設けられたものであってもよい。この溝部12により、図3に示すように、アノード電極2側のセバレータ4ではアノード電極2表面との間に燃料ガス流路13が、また、カソード電極3側のセバレータ4ではカソード電極3表面との間に酸化ガス流路14がそれぞ

れ形成される。さらに、隣接する単セル5・5において相互に接触するセバレータ4・4の接触面に、冷却液流路溝15が形成されている。

【0022】上記構成の燃料電池においては、外部に設けられた燃料ガス供給装置から供給された水素を含有する燃料ガスが、前記した燃料ガス供給マニホールドを経由して各単セル5の燃料ガス流路13に供給され、各単セル5のアノード電極2側において $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ の電気化学反応が生じる。反応後の燃料ガスは各単セル5の燃料ガス流路13から燃料ガス排出マニホールドを

10 經由して外部に排出される。

【0023】同時に、外部に設けられた酸化ガス供給装置から供給された酸素を含有する酸化ガス（空気）が、前記酸化ガス供給マニホールドを経由して各単セル5の酸化ガス流路14に供給され、各単セル5のカソード電極3側で $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ の電気化学反応が生じる。反応後の酸化ガスは各単セル5の酸化ガス流路14から酸化ガス排出マニホールドを経由して外部に排出される。

【0024】このような電気化学反応に伴い、全体として $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ の化学反応が進行し、これによって、燃料が有する化学エネルギーが電気エネルギーに変換され所定の電池性能が発揮される。なお、この燃料電池は約80～100℃の温度範囲で運転されるが、運転中は外部に設けられた冷却液供給装置から冷却液が供給され、これが前記冷却液流路溝15を通して循環されることによって、上記の温度範囲に保持されるようになっている。

【0025】前記したセバレータ4は、通常、厚さ1～3mm程度の薄板状に形成され、深さ0.3～1.5mm程度の溝部12が設けられて、燃料ガス流路13や酸化ガス流路14・冷却液流路溝15が形成されている。

【0026】このような固体高分子型燃料電池に用いられる本実施形態に係るセバレータ4は、黒鉛粉末にフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂を配合して加圧成形した成形体（以下、黒鉛粉成形体という）16と、この黒鉛粉成形体16において前記冷却液流路溝15が設けられる側の面（以下、冷却液流路形成面という）に積層された薄板状の補強板17とを設けて形成されている。この補強板17は、厚さが例えば0.05～2mm程度で、鉄、ステンレス、ニッケル、銅、アルミニウム、チタン等の

40 靱性を備えかつ導電率の大きな金属薄板を用いて形成されている。

【0027】このような補強板17を片面に備えるセバレータ4の製造に当たっては、まず、図1(a)に示す形状の補強板17、すなわち、前記冷却液流路溝15に対応する凸部17a…を備え、また、各凸部17a間の平面部17b…の領域に、厚さ方向に貫通する貫通穴17c…が穿設された補強板17と、黒鉛粉末に樹脂を配合して加圧成形した板状の一次成形体16aとが作製さ

れる。そして、これら16a・17を重ねて成形金型内にセットし、所定の温度に加熱しながら上下から加圧することにより、同図(b)に示すように、黒鉛粉成形体16の片面に補強板17が積層されたセバレータ4が製造される。

【0028】このときの成形金型の下型には、補強板17の凸部17a…に下側から嵌合してこの補強板17の変形を防止する凸部が形成され、また、上型には、前記燃料ガス流路13や酸化ガス流路14を形成する溝部12に対応する凸部が形成されている。これによって、この加圧成形時に、一次成形体16aの上面に溝部12、すなわち燃料ガス流路13や酸化ガス流路14が形成される。同時に、補強板17の各凸部17a…間の凹部領域に一次成形体16aが押し込まれて、この一次成形体16aと補強板17とが全面にわたって強固に熱圧着された積層体が製造される。

【0029】またこのとき、一次成形体16aは補強板17の各貫通穴17c…内にも押し込まれてこれら貫通穴17cを埋めた形状に成形される。したがって、この積層体における冷却液流路形成面（図において下側の面）には、補強板17の各凸部17aによって囲われた冷却液流路溝15が形成され、また、各冷却液流路溝15の間の領域で貫通穴17c…を埋める黒鉛粉成形体16の端面が、補強板17の平面部17bの下面とほぼ面一状になって露出した構造のセバレータ4が製造される。

【0030】さらに本実施形態においては、上記のような黒鉛粉末として、表面に樹脂が被覆された黒鉛粉末が用いられている。これを、後述する条件に従って加圧成形することにより、樹脂の配合量を従来より少なくしても、この樹脂配合黒鉛粉の成形層自体が、優れたガス不透過性や機械的強度・電気的特性を備えるものとなっている。

【0031】この場合の黒鉛粉末としては、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、キッシュ黒鉛、膨脹黒鉛等、いかなる種類のものを用いても良く、コストなどの条件を考慮して任意に選択することができる。天然黒鉛や人工黒鉛が電気特性の点で好ましい。用いる黒鉛粉末の平均粒径は、15～135μmの範囲であることが好ましい。15μmより小さいと電気抵抗を十分に小さなものとすることができず、135μmを超えると強度が弱くなる。

【0032】一方、樹脂としては、黒鉛粉末との濡れ性に優れたフェノール樹脂が最も好ましい。レゾール系樹脂やノボラック系樹脂の何れでも良い。

【0033】このような樹脂が被覆された黒鉛粉末の製造方法に特に制限はなく、例えば、メタノール等の粘度の小さい有機溶剤で希釈化した樹脂溶液、例えばフェノール樹脂溶液に黒鉛粉末を配合し、スラリー状になるまで攪拌混練した後、スプレードライヤーで造粒乾燥させ

るような方法によって製造することができる。この場合に、成形体を形成後の樹脂量が5～24wt%、好ましくは14～18wt%となるように、上記した攪拌混練時の配合量を調整する。樹脂量が5wt%よりも少ないと、良好なガス不透過性が得難くなり、24wt%を超えると体積抵抗が大きくなる。

【0034】また、樹脂の原料溶液攪拌中に黒鉛粉表面で樹脂の重合反応が生じるような方法によって樹脂被覆黒鉛粉を製造することも可能である。例えばフェノール樹脂を被覆する場合に、フェノール類とホルムアルデヒド類および反応触媒や一般的な反応溶媒を仕込んだ反応容器内に黒鉛粉をさらに投入し、混合攪拌しつつ所定の温度に加熱することによって、フェノール樹脂が黒鉛粉表面、さらに層状の黒鉛粉内に入り込んで強固に付着した樹脂被覆黒鉛粉を製造することができる。

【0035】なお上記でフェノール類とは、フェノールおよびフェノールの誘導体を意味するもので、例えばフェノールの他にm-クレゾール、レゾルシノール、3,5-キシレノールなどの3官能性のもの、ビスフェノールA、ジヒドロキシジフェニルメタンなどの4官能性のもの、o-クレゾール、p-クレゾール、p-terブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノール、p-ノニルフェノール、2,4又は2,6-キシレノールなどの2官能性のo-又はp-置換のフェノール類などを挙げることができる。さらに塩素または臭素で置換されたハロゲン化フェノールなども使用することが可能であり、また、これらから一種類選択して用いる他、複数種のものを混合して用いることもできる。

【0036】ホルムアルデヒド類としてはホルマリンが最適であるが、バラホルムアルデヒドのような形態のものを用いることもでき、その他ホルムアルデヒドの一部あるいは大部分をフルフラールやフルフリルアルコール*

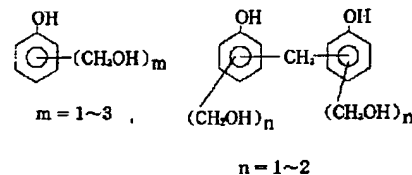
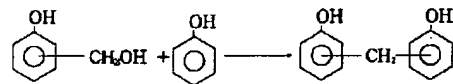
*に置き換えて用いることも可能である。

【0037】反応触媒としては、フェノール樹脂の最終的な構造式としては、フェノール類のベンゼン核とベンゼン核との間に-NCH₂または-OCH₂結合または-SCH₂結合を生成するような物質が良い。例えばヘキサメチレンテトラミン、アンモニア及びメチルアミン、ジメチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン等の第1級や第2級のアミン類などの塩基性物質を用いることができる。さらにこれらと併用して、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物や第3級アミンなど、フェノール樹脂の合成時に一般によく使用される塩基性触媒を用いることも可能である。

【0038】一般的な反応式としては、下記の化1、化2に示す反応式が挙げられる。

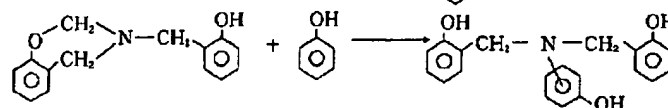
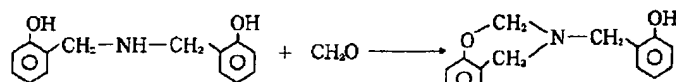
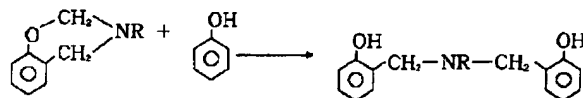
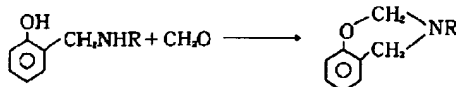
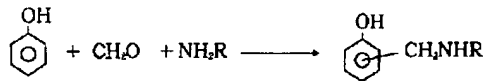
【0039】

【化1】



【0040】

【化2】



(式中、Rは水素またはメチル基、エチル基等の低級アルキル基を示す)

【0041】得られるフェノール樹脂としては、例えば化1、化2に示したようなフェノール樹脂の他に、ベンゼン核間に $-SCH_3$ 結合を有するフェノール樹脂が挙げられる。

【0042】これらフェノール類とホルムアルデヒド類及び反応触媒を反応釜など反応容器に入れ、さらに黒鉛粉末を配合して、この黒鉛粉末の存在下でフェノール類とホルムアルデヒド類との反応を行わせる。これにより、フェノール樹脂が黒鉛粉表面に強固に付着した樹脂被覆黒鉛粉を得ることができる。

【0043】上記のような製造法により得られる樹脂被覆黒鉛粉を用いて、まず、 $50 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ の成形圧、 $10 \sim 100^\circ\text{C}$ の成形温度で前記した一次成形体16aが成形される。そして、この一次成形体16aに補強板17を重ねて行う本成形時には、成形圧力 $100 \sim 1000 \text{ kg/cm}^2$ 、成形温度 $120 \sim 240^\circ\text{C}$ の成形条件で加圧成形される。成形圧力が 100 kg/cm^2 未満であると、得られる成形体密度が小さく、体積抵抗が大きくなって導電性に優れたセバレータを得難くなる。一方、 1000 kg/cm^2 を超える過度の面圧を加えると、樹脂が黒鉛粉間から押し出されて成形体周辺領域に偏在する現象が顕著になり始め、このために、例えば補強板17と黒鉛粉成形体16との境界面での接触抵抗が大きくなる。

【0044】この本成形時の成形温度は、樹脂の加熱特性に応じて適宜設定されるものであるが、樹脂量が少ない場合の成形型内での黒鉛粉末の流動性等、良好な成形性が得られるように、通常は上記のように 120°C 以上の温度に設定することが好ましい。 240°C を超えると成形体の膨れ現象が発生し、さらに高温になると樹脂の炭化が発生する。

【0045】このように、本実施形態に係るセバレータは、図2に模式的に示すように、表面が樹脂20で被覆された黒鉛粉21を用い、これを上記した成形条件で成形して製造される。この加圧成形過程では、当初に加熱に伴って軟化する樹脂により、個々の黒鉛粉が成形型内で樹脂に相当する流動性を示し、これによって樹脂が硬化した後も金型内面や補強板17に良くなじんだ成形体を得られ、これによって、外観の形状精度も良好な成形体となる。

【0046】また、個々の原料黒鉛粉21の表面を覆う樹脂20は、相互に接触した原料黒鉛粉21間の領域Aでは、さらに成形圧が加えられる過程で、各原料黒鉛粉21の表面に沿って各原料黒鉛粉21間の空隙Bに向かって流動する。この結果、隣接する原料黒鉛粉21の表面同士が相互に接触し、これら原料黒鉛粉21間に良好な導通状態が形成される。また、上記のように相互に接触する領域から押し出される樹脂は、各原料黒鉛粉21によって囲われる隙間に集まってこの隙間に充填されることになる。このように個々の原料黒鉛粉21回りの樹脂20の流動が成形型内の全体にわたってむらなく生じ

ることによって、隙間を囲う原料黒鉛粉21同士も、この隙間を埋める樹脂を介して強固に接合された成形体となる。

【0047】したがって本実施形態においては、上記のように表面が個々に樹脂で覆われた原料黒鉛粉を用いることで、樹脂量を少なくしても、各原料黒鉛粉間に生じる隙間に樹脂がほぼもれなく充填された成形体を得られ、これによって、この黒鉛粉成形体自体が、例えば曲げ強度 40 MPa 以上、ガス透過率 $10 \times 10^{-8} \text{ cc} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 以下の機械的強度、ガス不透過性に優れた材質特性を備えるものとなっている。

【0048】しかも、上記のような加圧成形条件によって、隣接する原料黒鉛粉間の領域では、この間から原料黒鉛粉間の隙間へと樹脂が排出され、これら原料黒鉛粉同士を相互に接触させて良好な導通状態が得られるようにすることができるので、黒鉛粉成形体16は、全体的な樹脂量が少ないことと相まって、体積抵抗が $10 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の優れた電気的特性を備えている。

【0049】そして、本実施形態におけるセバレータ4は、上記のような材質特性を有する黒鉛粉成形体16の冷却液流路形成面側に補強板17が積層されており、これによって、機械的強度がさらに向上すると共に、黒鉛粉成形体16の上記した材質特性が長期にわたり安定して保持される。

【0050】つまり、燃料電池において冷却液流路溝15に供給される水には、通常、これが弱アルカリ性を呈するように調質剤が添加され、これによって、前記した冷却液供給装置や、これに接続される配管部品等における金属製の部品の腐食が抑えられる。一方、冷却液が流通して冷却されるセバレータ4においては、これを構成する黒鉛粉は、冷却液がアルカリ性であっても充分な耐食性を備えているものの、黒鉛粉を結合する樹脂は、アルカリ性の冷却液に曝されるとこれと反応して次第に劣化が生じてくる。この結果、表面からの黒鉛粉の脱落等が生じて、長期にわたる安定性が損なわれる。

【0051】そこで本実施形態におけるセバレータ4では、黒鉛粉成形体16の冷却液流路形成面を補強板17で覆い、この補強板17に冷却液流路溝15を設けた構成になっている。したがって、この冷却液流路溝15を流れる冷却液に黒鉛粉成形体16が曝されることはなく、この結果、上記したような樹脂の劣化が生じることはないので、黒鉛粉成形体16の前記した材質特性が長期にわたり安定して保持される。また、黒鉛粉成形体16に含まれる金属イオン等の不純物が冷却液中に溶出することも防止される。

【0052】さらに上記補強板17には、冷却液流路溝15以外の領域に貫通穴17cが形成され、この貫通穴17cを黒鉛粉成形体16が埋めて、この黒鉛粉成形体16が露出した構成になっている。この領域の黒鉛粉成形体16が、図3に示すように、隣接するセバレータ4

・4間で相互に密着した状態となるように組立てられる。したがって、各セバレータ4の両端面間に、黒鉛粉成形体16と補強板17との異種材の境界面に付随する接触抵抗が介在しない電流経路が確保される。この結果、セバレータ4の両面間にわたる導電性が向上し、これによって内部抵抗が小さく、発電効率の良好な燃料電池を形成することができる。

【0053】以上の説明のように、本実施形態におけるセバレータ4は、黒鉛粉成形体16の冷却液流路形成面を覆うように補強板17が積層され、黒鉛粉成形体16が冷却液に曝されることがないので、優れた機械的強度や電気的特性が長期にわたって安定して維持される。特に、個々に樹脂が被覆された黒鉛粉を用いて加圧成形する際には、金型内でこれら黒鉛粉の良好な流動性が得られることにより、補強板17における前記した凹部17b…内へもスムーズに流入してこれら凹部17b…を埋めて均一に押し固められた黒鉛粉成形体16が形成される。したがって、これによっても優れた機械的強度や電気的特性が安定して維持される。

【0054】しかも、補強板17によって機械的強度が向上するので、燃料ガスの圧力や冷却液の流量を増加させることができ、これによって発電効率の良い燃料電池を構成することができる。また、上記のように強度が向上することによって、セバレータの厚さをより薄くすることが可能となり、この結果、より小型でかつ軽量の燃料電池を形成することができる。

【0055】さらに、本実施形態におけるセバレータ4は、黒鉛粉成形体16自体が、前記のようにガス透過率 $10 \times 10^{-8} \text{ cc} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm}$ 以下の優れた材質特性を有することから、補強板17からの金属イオンの溶出も抑えられ、これによって安定した電池特性が維持される。また、黒鉛粉成形体16の体積抵抗は $10 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、しかも、補強板17の貫通穴17cを通して露出する黒鉛粉成形体16が、隣接するセバレータ4・4間で相互に密着するように組立てられる構成であるので、内部抵抗が小さく発電効率の優れた燃料電池を形成することが可能となっている。

【0056】以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は上記形態および後述する実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々の変更が可能である。例えば上記実施形態では、黒鉛粉成形体16に補強板17が積層されたセバレータ4を製造するに当たり、冷却液流路溝15に対応する凸部17a…を有する補強板17と、平板状の一次成形体16aとを予め作製し、これらを本成形金型内で熱圧着成形する例を挙げたが、補強板17の厚さが薄い場合等には、上記のような凸部17aを予め設けることなく、本成形金型内で、一次成形体16aの加圧成形と同時に補強板17に冷却液流路溝15が形成されるようにすることも可能である。

【0057】また、黒鉛粉成形体16の成形に当たって

も、予め一次成形体16aを作製することなく、凸部17a…を予め形成した補強板17、或いは凸部17a…を形成していない補強板17を金型内にセットし、その上に樹脂被覆黒鉛粉を充填した後に加圧成形することによって、冷却液流路形成面が補強板17によって覆われた黒鉛粉成形体16を製造することも可能である。

【0058】また、前記図3には、隣接する単セル5・5において相互に接するセバレータ4・4の両者に跨がる形状で冷却液流路溝15が形成される構成を示したが、図6に示されているように、相互に接するセバレータのうちの一方にのみ冷却液流路溝を形成し、他方のセバレータの面は平坦な形状とすることも可能である。この場合、他方のセバレータには冷却液流路溝のない平坦形状の補強板を熱圧着して積層した構成とすれば良い。

【0059】さらに上記実施形態では、補強板17を導電率の大きな金属薄板を用いて形成した例を挙げたが、前述したように黒鉛粉成形体16自身の固有抵抗が十分に小さく、これによって補強板17の貫通穴17cの領域のみを介する電流経路を確保するだけで、セバレータ4の両端面間の導通抵抗を所望の値以下とし得る場合には、補強板17を例えば樹脂材やゴムなどの絶縁材料を用いて形成することも可能である。

【0060】一方、本発明の請求項1の範囲においては、図5に示すように、補強板17に貫通穴を設けることなく、黒鉛粉成形体16の一方の面の全体が補強板17によって覆われた構成とすることも可能である。この場合、この補強板17を経由する電流経路しか形成されないことになるので、この補強板17は、前述したような靱性および導電率の大きな金属薄板で作製されることになる。

【0061】

【実施例】実施例1

反応容器に、平均粒径が $100 \mu\text{m}$ の黒鉛粉末と、フェノールと、ホルムアルデヒドと、反応触媒（ヘキサメチレンテトラミン又はアンモニアと苛性ソーダ液）と、反応溶媒とを仕込み、これを混合攪拌しつつ 80°C で1時間加熱した。反応容器の内容物を室温に冷却し攪拌を停止した後、反応容器内で溶媒から分離して沈降している黒色の粒状物を取り出して水洗した。これを濾過して溶媒から分離し乾燥することにより樹脂被覆黒鉛粉を得た。この樹脂被覆黒鉛粉の樹脂量は14%であった。

【0062】この樹脂被覆黒鉛粉を一次成形金型に充填し、成形圧 $100 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、成形温度 80°C で加圧成形し、厚さ 1 mm の一次成形体を作製した。この一次成形体と、前記した冷却液流路溝に対応する凸部と貫通穴とを予め形成した厚さ 0.5 mm のステンレス製の補強板とを重ねて本成形金型内にセットし、成形圧 $200 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、成形温度 160°C で加圧成形して後述する各種特性測定用の試験片を作製した。

【0063】実施例2

実施例1において、原料黒鉛粉として平均粒径が $60\mu\text{m}$ のものを用いた以外は実施例1と同様にして、樹脂被覆黒鉛粉を製造した。この樹脂被覆黒鉛粉の樹脂量は18%であった。次いで、この樹脂被覆黒鉛粉を用いて、実施例1と同様に試験片を作製した。

【0064】実施例3

実施例1において、原料黒鉛粉として平均粒径が $45\mu\text{m}$ のものを用いた以外は実施例1と同様にして、樹脂被覆黒鉛粉を製造した。この樹脂被覆黒鉛粉の樹脂量は21%であった。次いで、この樹脂被覆黒鉛粉を用いて、実施例1と同様の成形条件で成形して、上記同様に試験片を作製した。

【0065】実施例4

実施例1において、原料黒鉛粉として平均粒径が $130\mu\text{m}$ のものを、また補強板として貫通穴のない板を用いた以外は実施例1と同様にして、樹脂被覆黒鉛粉を製造した。この樹脂被覆黒鉛粉の樹脂量は8%であった。次いで、この樹脂被覆黒鉛粉を用いて、実施例1と同様の成形条件で成形して、上記同様に試験片を作製した。

【0066】比較例

実施例1で用いた樹脂被覆黒鉛粉のみを本成形金型に充填し、実施例1と同様に成形して、補強板を設けていない*

*い試験片を作製した。

【0067】実施例1～4および比較例で各々得られた各試験片を用いて、アルカリ液に対する耐食性、曲げ強度およびガス透過率と、黒鉛粉成形体の固有抵抗とを以下の測定法に従って測定した。結果を表1に示している。

測定方法

(1) アルカリ液に対する耐食試験

JIS K 7203に準じ、試験液に市販の自動車用冷却水を用いて、この試験液に試験片を5000時間浸漬した後の質量変化率を測定した。

(2) 曲げ強度

JIS K 7203に準じて測定した(試験片:幅10mm×高さ4mm×長さ80mm)。

(3) 黒鉛粉成形体のガス透過率

試験片を挟んで1atmの差圧を生じさせた状態で窒素ガスのガス透過量を測定し、ガス透過率を求めた。

(4) 黒鉛粉成形体の固有抵抗

体積抵抗率をJIS K 7194に準じて測定した(板厚2mm)。

【0068】

【表1】

		補強板の有無	黒鉛平均粒径 μm	樹脂量 %	黒鉛粉成形体の固有抵抗 $\Omega\cdot\text{cm}$	ガス透過率 $\frac{\text{cc}\cdot\text{cm}}{\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{atm}}$	曲げ強度 MPa	アルカリ液に対する耐食性(質量変化率) %
実施例	1	有	100	14	3×10^{-3}	5×10^{-8}	64	0
	2	有	60	18	6×10^{-3}	"	60	0
	3	有	45	21	6×10^{-3}	"	78	0
	4	有	130	8	3×10^{-3}	"	58	0
比較例		無	60	18	6×10^{-3}	"	49	-2.5

表1に示されているように、まず、黒鉛粉成形体の固有抵抗については、粒径 $15\sim 135\mu\text{m}$ 、樹脂量5～24wt%の樹脂被覆黒鉛粉を用い、前記成形条件で成形することによって、実施例と比較例のいずれにおいても、 $10\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の小さな値となっている。また、このような黒鉛粉成形体を用いることによって、ガス透過率が $10\times 10^{-8}\text{cc}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{sec}\cdot\text{atm}$ 以下の優れたガス不透過性を備えている。

【0069】このような黒鉛粉成形体の片面に、冷却液流路溝を有する補強板を積層して形成された実施例1～4の試験片では、このような補強板を設けていない比較例に比べて曲げ強度が向上し、そして、比較例ではアルカリ液に対する耐食性の試験結果で2.5%の減量が生じたのに対し、実施例1～4の各試験片ではいずれもこのような変化はなく、したがって、機械的強度と共に長期安定性に優れたものとなっている。

【0070】なお、さらに成形精度測定用の試験片(厚さ1.5mm×縦250mm×横250mm)を作製し、格子状

に25点の厚さを測定して、その平均値と、平均値からの各計測値の差とを求めて成形精度を評価したところ、実施例1～4のいずれも厚さ精度が $\pm 15\mu\text{m}$ 以下で、成形精度も良好であった。

【0071】

【発明の効果】以上のように、本発明においては、樹脂を配合した黒鉛粉を所定のセパレータ形状に加圧成形して形成された黒鉛粉成形体の一方の面に、冷却液が流れる冷却液流路溝が形成された補強板を積層させてセパレータが形成される。この構成によれば、補強板によって機械的強度が向上し、かつ、冷却液流路溝を流れる冷却液が黒鉛粉成形体に触れることがないので、黒鉛粉成形体がアルカリ性の冷却液に曝されることに起因する樹脂の劣化が生じず、これにより、全体にわたって良好な耐食性が安定して維持される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態における燃料電池用セパレータを示すもので、同図(a)は黒鉛粉の一次成形体と

補強板とを重ねて加圧成形する状態を示す断面模式図、同図(b)は加圧成形後の状態を示す断面模式図である。

【図2】上記加圧成形時における成形型内での樹脂被覆黒鉛粉の成形過程を説明するための断面模式図である。

【図3】上記セバレータが組込まれた燃料電池の構成を示す断面模式図である。

【図4】上記セバレータの正面図である。

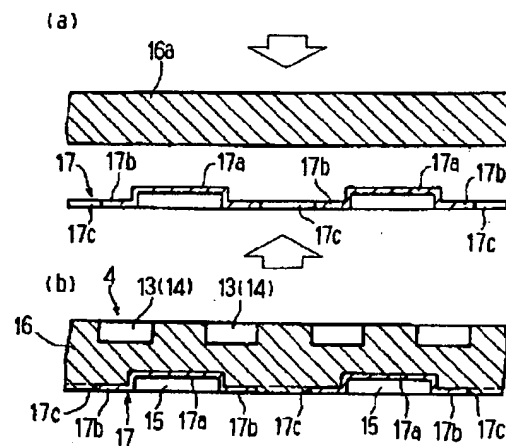
【図5】本発明の他の実施形態における燃料電池用セバレータを示す断面模式図である。

【図6】従来の燃料電池の構成を示す断面模式図である。

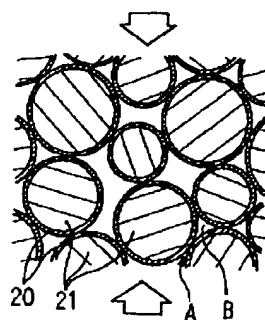
【符号の説明】

- | | | |
|-----|--------|-----|
| * 1 | 固体高分子膜 | |
| 2 | アノード電極 | |
| 3 | カソード電極 | |
| 4 | セバレータ | |
| 5 | 単セル | |
| 13 | 燃料ガス流路 | |
| 14 | 酸化ガス流路 | |
| 15 | 冷却液流路溝 | |
| 16 | 黒鉛粉成形体 | |
| 10 | 17 | 補強板 |
| | 17c | 貫通穴 |
| | 20 | 樹脂 |
| * | 21 | 黒鉛粉 |

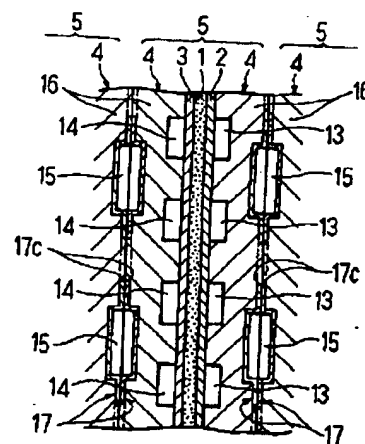
【図1】



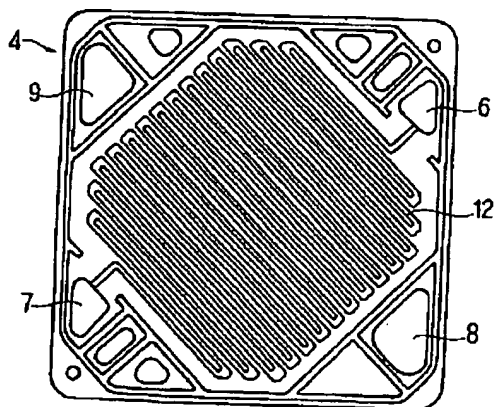
【図2】



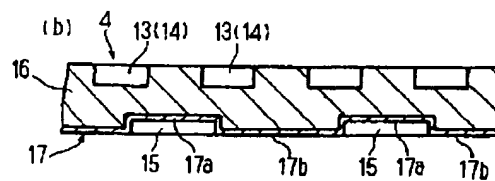
【図3】



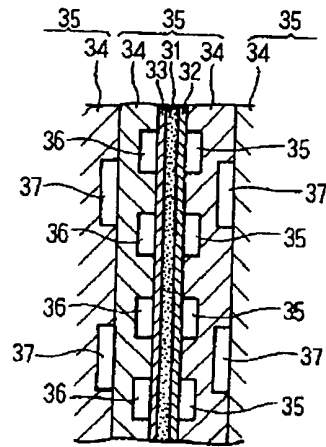
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 杉田 克紀
兵庫県三田市下内神字打場541番地の1
日本ビラー工業株式会社三田工場内

Fターム(参考) SH026 AA06 BB01 BB02 CC03 EE02
EE06 EE08 EE18 HH01 HH04
HH06 HH08 HH09